

# UTRJEVANJE IN LASTNOSTI PEN NA OSNOVI TANINA IZ SMREKOVE SKORJE

Curing and properties of spruce bark tannin-based foams

**Izvleček:** Lastnosti pen so v največji meri odvisne od njihove sestave. V raziskavi smo proučevali vpliv deleža tanina in katalizatorja v sestavi pene na porast temperature med penjenjem in gostoto končnega proizvoda. Z reometrom in diferenčnim dinamičnim kalorimetrom smo spremljali utrjevanje pen. Ugotavljali smo vpliv dodanega glicerola in temperature na hitrost reakcije. Izkazalo se je, da višji delež tanina v sestavi vpliva na zamik pričetka reakcije in nižanje gostote pene. Višji delež katalizatorja vpliva na zgodnejši začetek reakcije, vendar ne vpliva na gostoto pene. Dodatek glicerola zniža vrednost elastičnega modula pen in podaljša čas njihovega želiranja. Utrjenost pen je v močni povezavi s temperaturo med utrjevanjem.

**Ključne besede:** diferenčna dinamična kalorimetrija, gostota, pena, reometrija, tanin, temperatura, utrjevanje

**Summary:** Properties of foams are largely dependent on their composition. The objective of this research was to determine the influence of the amount of tannin or a catalyst in the composition of foam on the temperature during foaming and final density of the product. Curing of foams was characterized with rheometer and differential scanning calorimeter. The influence of the temperature and of the addition of glycerol on the reaction rate was investigated. It has been shown that a higher amount of tannin in the composition delays the beginning of the reaction and lowers the density of foam. The higher amount of the catalyst affects the faster beginning of the reaction, but does not affect the density. Addition of glycerol lowers the value of storage modulus and increases the gel time of foam. Curing of foams is strongly connected with the temperature during curing.

**Key words:** differential scanning calorimetry, density, foam, rheometry, tannin, temperature, curing

## 1. UVOD

Pena iz tanina je material, izdelan predvsem iz naravnih in obnovljivih virov (Tondi in sod., 2008). V osnovi jo sestavljajo furfuralni alkohol, ekstrakt tanina in katalizator (paratoluensulfonska kislina) (Tondi in Pizzi, 2009; Tondi in sod., 2009b; Li in sod., 2012). Dodane so lahko tudi druge spojine (mehčala, zamreževala, penilni agenti, stabilizatorji ipd.), ki vplivajo na njene lastnosti. Zavidljive mehanske ter fizikalne lastnosti laboratorijsko izdelanih pen iz tanina nakazujejo, da bi lahko naravni materiali izpodrinili sintetične surovine za izdelavo pen (Meikleham in Pizzi, 1994).

Pri izdelavi pen se uporabljajo kondenzirajoči tanini, ki so naravne spojine, prisotne v mnogih rastlinah, s funkcijo obrambe pred biološkimi napadi insektov, gliv in bakterij (Tondi in sod., 2009a). Veljajo za izjemno reaktivne, primerljive z resorcinolom ali s fenolom, ki jih lahko uporabimo kot komponente lepil za les (Celzard in sod., 2010; Celzard in sod., 2011).

Proces izdelave pene je sestavljen iz treh faz: mešanja, ekspanzije in utrjevanja. Vnos katalizatorja v homogenizirano zmes ekstrakta tanina, furfuralnega alkohola, glicerola in ostalih dodatkov povzroči ekspanzijo, ki jo spremlja niz eksotermnih reakcij – avtokondenzacija furfuralnega alkohola in kondenzacija furfuralnega alkohola, ekstrakta tanina in morebitnega formaldehida. Povišanje temperature pospeši izhlapevanje penilnega agenta, kar vpliva na delež nastalih por. V zadnji fazi sledi utrjevanje tanin-furfural(-formal-

\* univ. dipl. inž., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1001 Ljubljana, e-pošta: matjaz.cop@bf.uni-lj.si

\*\* prof. dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1001 Ljubljana, e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

dehidne) strukture, ki navadno traja nekaj minut (Tondi in Pizzi, 2009). Rezultati dosedanjih raziskav temeljijo na penah iz tanina lesa in skorje neevropskih listavcev. Ta se od tanina iz skorje smreke, ki je bil uporabljen v raziskavi, nekoliko razlikuje, prav tako pa se razlikujejo tudi lastnosti pen. Osredotočili smo se na vpliv komponent, temperaturo, gostoto ter utrjevanje takšnih pen.

## 2. MATERIALI IN METODE

Raziskovali smo vpliv deleža tanina in deleža katalizatorja na temperaturo, doseženo med penjenjem in gostoto nastalega produkta. V drugem delu raziskave smo se osredotočili na potek utrjevanja pene. Mehanski vidik utrjevanja smo proučevali z reometrom (merjenje elastičnega ( $G'$ ) in viskoznega strižnega modula ( $G''$ )), kemijski pa z dinamičnim diferenčnim kalorimetrom (merjenje toplotnega toka).

### 2.1. MATERIALI

Za proučevanje smo uporabili »surov«, neprečiščen tanin (cca 50 % čistost), pridobljen iz skorje smreke (*Picea abies* L.) (VTT, Finska). Uporabili smo furfural alkohol (98 %) in 65 % vodno raztopino monohidrata p-toluensulfonske

kislina (pTSK) (Sigma Aldrich). V drugem delu raziskav smo del furfural alkohola nadomestili z glicerolom (99,5 %) (Kemika), ki deluje kot zaviralec reakcije in mehčalo obenem.

### 2.2. METODE

Za proučevanje porasta temperature med penjenjem in določitev gostote smo zatehtali tanin, dodali furfural alkohol in zmes dobro premešali. Homogenizirani mešanici smo nato dodali katalizator (65 % v. r. pTSK) in s pomočjo električnega mešalnika 30 sekund mešali s 1000 vrt/min. Mešanico smo vlili v lesen kalup dimenzij (140 mm × 80 mm × 50 mm) ter vanjo vstavili cevko s termočlenom. Temperaturo smo začeli meriti 45 sekund po dodatku katalizatorja z instrumentom (Agilent 34970A Data Acquisition / Switch Unit), povezanim z računalnikom. Pena je prosto ekspandirala, merjenje temperature pa je trajalo 300 sekund.

Izdelane pene smo nato po sedmih dneh klimatiziranja pri sobnih pogojih (temperatura  $20 \pm 2$  °C in relativna zračna vlažnost  $55 \pm 5$  %) razžagali na vzorce pravilnih oblik, jih stehali na elektronski tehtnici Mettler Toledo ML 503 in jim izmerili dimenzije z digitalnim kljunastim merilom (Mitutoyo CD-15DC).

### Preglednica 1: Sestava pen in vrste opravljenih meritev

Table 1: Composition of foams and the types of conducted measurements

ŠT. PENE	OZNAKA	FURFURIL ALKOHOL (g)	GLICEROL (g)	TANIN (g)	65 % v. r. pTSK (g)	VRSTA MERITEV	
1	12FA-10T-8K	12	-	10	8	TEMP.	$\rho$ (TAN.+KAT.)
2	12FA-9T-8K	12	-	9	8		$\rho$ (TAN.)
3	12FA-8T-8K	12	-	8	8	TEMP.	
4	12FA-7T-8K	12	-	7	8		
5	12FA-6T-8K	12	-	6	8	TEMP.	
6	12FA-5T-8K	12	-	5	8		$\rho$ (KAT.)
7	12FA-10T-6K	12	-	10	6	TEMP.	
8	12FA-10T-7K	12	-	10	7		
9	12FA-10T-9K	12	-	10	9		
10	12FA-10T-10K	12	-	10	10	TEMP.	REOMETER
11	12FA-10T-11K	12	-	10	11		
12	10FA-10T-8K	10	-	10	8		
13	10FA-2G-10T-8K	10	2	10	8		
14	10FA-3G-10T-8K	10	3	10	8		DSC
15	10FA-4G-10T-8K	10	4	10	8		
16	10FA-6G-10T-6K	10	6	10	6		

OPOMBA: V nadaljevanju so na slikah prikazane le oznake pen, njihova sestava pa je razvidna iz preglednice 1.

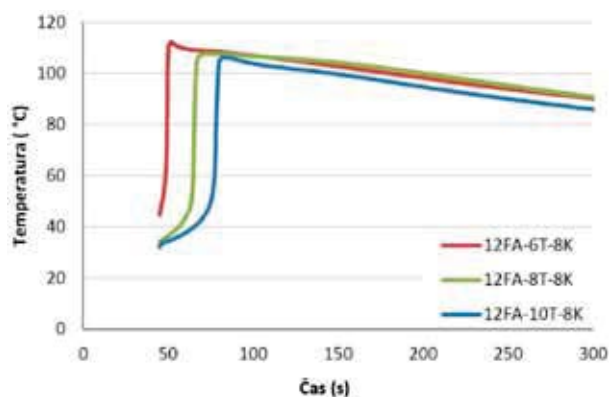
Spremljanje sprememb reoloških lastnosti, izvedeno z reometrom ARES G2 (TA Instruments), se je začelo 1 minuto po dodatku katalizatorja. Uporabili smo vzporedne aluminijaste diske, premera 25 mm. Meritve so potekale pri sobnih pogojih, z razmikom med diskoma 1,6 mm, amplitudo 0,00175 rad in frekvenco cikla 0,01 s<sup>-1</sup>.

Meritve sprememb toplotnega toka so potekale z dinamičnim diferenčnim kalorimetrom HP DSC 1, ki omogoča merjenje tudi pri nadtlaku. Meritve so bile izvedene pri izotermnih pogojih (60 min pri 30 °C, 35 °C in 40 °C), vedno v zračni atmosferi s pričetkom 2 minuti po dodatku katalizatorja. Masa zatehtanih vzorcev v zatesnjenih 40 µL aluminijastih lončkih s prebodenim pokrovčkom je znašala med 24,48 mg in 25,14 mg. Tehtanje je potekalo na tehtnici Mettler Toledo XS 205.

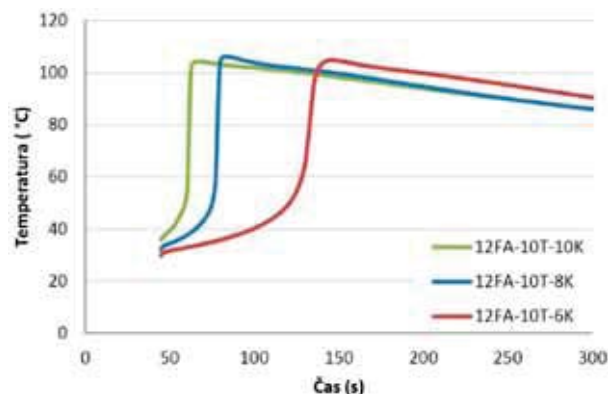
V raziskavi smo pripravili 16 pen z različnimi recepturami (preglednica 1). V izhodišču smo uporabili tri osnovne komponente (pene od 1 do 11), kjer smo preverjali bodisi vpliv deleža tanina (TAN.) bodisi deleža katalizatorja (KAT.) na temperaturo (TEMP.) oz. gostoto ( $\rho$ ). Pene od 12 do 15 smo uporabili za reološke meritve (REOMETER), kjer smo proučevali vpliv dodatka glicerola na spremembe elastičnega strižnega modula med utrjevanjem. Sestavo pene 16 smo uporabili za proučevanje hitrosti utrjevanja z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom (DSC).

### 3. REZULTATI

Na spreminjanje temperature med penjenjem v veliki meri vpliva sestava pene. Penjenje nastopi sočasno z dvigom temperature. Prične se, ko temperatura naraste na cca 50 °C, zaključi pa, ko ta doseže maksimalno vrednost. Večji delež tanina povzroči kasnejši začetek reakcije penjenja in nižjo maksimalno temperaturo (slika 1). Penjenje je v primeru pene s 6 deli tanina (12FA-6T-8K) nastopilo



**Slika 1: Temperatura med penjenjem v odvisnosti od časa pri različnih deležih dodanega tanina**  
**Figure 1: Temperature during foaming as a function of time at different amounts of added tannin**

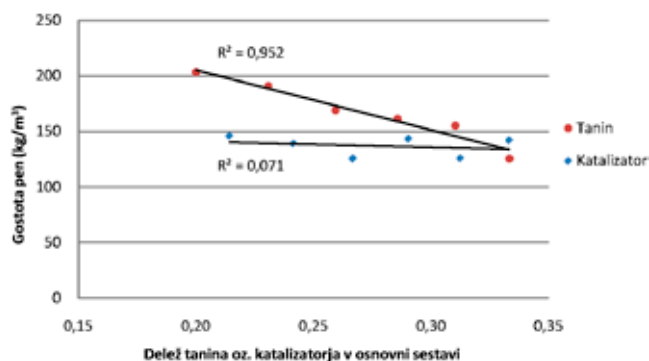


**Slika 2: Temperatura med penjenjem v odvisnosti od časa pri različnih deležih dodanega katalizatorja**  
**Figure 2: Temperature during foaming as a function of time at different amounts of added catalyst**

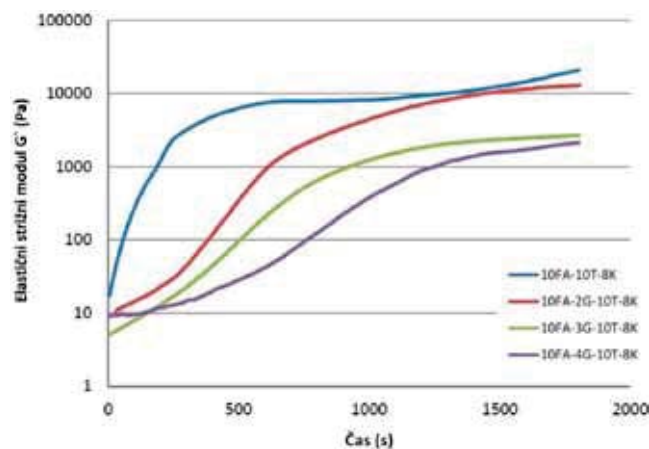
okoli 50 s, pri peni z 10 deli tanina (12FA-10T-8K) pa okoli 80 s po dodatku katalizatorja.

Večji vpliv na čas pričetka penjenja je imel delež katalizatorja v sestavi pene (slika 2). Večji delež katalizatorja je povzročil zgodnejši začetek reakcije. Pri peni z 10 deli katalizatorja (12FA-10T-10K) je penjenje nastopilo po približno 60 s od njegovega dodatka, v primeru pene s 6 deli katalizatorja (12FA-10T-6K) pa po približno 140 s. Maksimalne dosežene temperature se niso bistveno razlikovale glede na količino dodanega katalizatorja. Predvidevamo, da ima pri tem glavno vlogo enako razmerje tanina in furfural alkohola v vseh sestavah. Tanin namreč zasede določeno število funkcionalnih skupin (OH) furfuril alkohola, s katerimi bi lahko reagiral katalizator. Ob večjem številu »prostih« OH skupin bo reakcija nastopila prej, oddane bo več toplote, posledično pa bo višja tudi maksimalna temperatura.

Gostota pen je linearno padala z višanjem deleža tanina v peni (slika 3). Ob upoštevanju konstantnih mas furfuril alkohola (12 g) in katalizatorja (8 g) je pri 20 % deležu tanina gostota znašala okoli 200 kg/m<sup>3</sup>, medtem ko je ta pri 33 % deležu znašala okoli 125 kg/m<sup>3</sup>. Menimo, da je v primeru višjega deleža tanina število zasedenih OH skupin furfuril alkohola večje, reakcija pa zato manj burna. Celotna reakcija penjenja poteče nekoliko počasneje oz. bolj kontrolirano, rezultat tega pa je večja homogenost pene. V primeru manjšega deleža tanina, reakcija poteče zelo hitro. Struktura v tem času ne zamreži v zadostni meri in velika količina plina in pare uide iz strukture. Ekspanzija je prisotna v manjši meri, kar posledično vpliva na gostoto pene. Odvisnost med gostoto pene in deležem katalizatorja ni bila značilna. Gostota teh pen je znašala med 125 kg/m<sup>3</sup> in 150 kg/m<sup>3</sup>, kar potrjuje našo domnevo o pomenu deleža tanina.



**Slika 3: Gostota pen v odvisnosti od deleža tanina in deleža katalizatorja v osnovni sestavi pene**  
**Figure 3: Foam density as a function of tannin and catalyst amount in a basic composition of foam**



**Slika 4: Vpliv dodatka glicerola na elastični strižni modul  $G'$**   
**Figure 4: Influence of the addition of glycerol on storage modulus  $G'$**

Dodatek glicerola je vplival na kasnejši pričetek reakcije (slika 4). Vrednost elastičnega strižnega modula ( $G'$ ) pene brez glicerola (10FA-10T-8K) je kmalu po dodatku strmo narasla in se dokaj hitro približala vrednosti 10000 Pa. Glicerol je vplival na postopno rast modula, ki v končni meri ni dosegel takšnih vrednosti kot v primeru pen brez glicerola.

Povečevanje deleža glicerola je podaljšalo čas želiranja pene. Točka želiranja je bila določena kot točka, pri kateri je bilo razmerje med elastičnim strižnim modulom ( $G'$ ) in viskoznim modulom ( $G''$ ) enako 1. Pri peni brez dodanega glicerola (10FA-10T-8K) se je to zgodilo pri cca 75 s, pri penah z dodatnim glicerolom pa pri 465 (10FA-2G-10T-8K), 1012 (10FA-3G-10T-8K) in 1413 s (10FA-4G-10T-8K) od pričetka meritve. Dodatek glicerola v sestavo pene je torej zaviral pričetek reakcije.

Ta ugotovitev je bila koristna za izvedbo DSC meritev, kjer lahko zaradi časovno potratnega tehtanja preiskovanca, reakcija penjenja poteče že pred pričetkom DSC meritev. S tem razlogom smo delež glicerola v sestavi pene povečali, delež katalizatorja pa zmanjšali. Meritve s tako sestavo pene (10FA-6G-10T-6K) smo izvedli pri izotermnih pogojih, kasneje pa izračunali konverzijo (delež utrditve) v odvisnosti od časa.

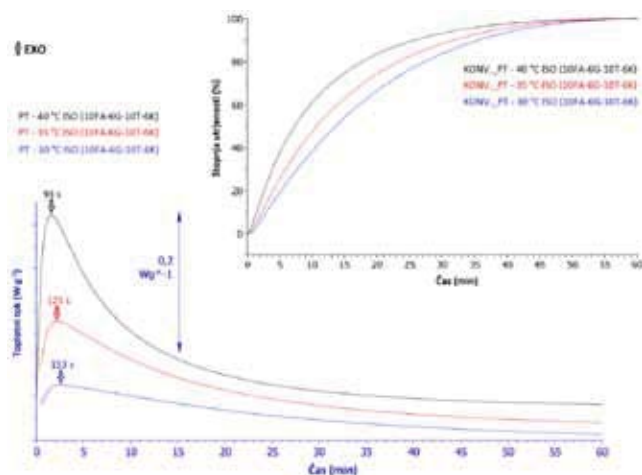
Na osnovi DSC termogramov smo ugotovili, da se je pri višjih temperaturah v enakem času sprostito veliko več energije kakor pri nižjih (slika 5). Vrh eksotermnega signala je bil pri 40 °C zabeležen po 93 s, pri 35 °C po 125 s in pri 30 °C po 153 s od začetka meritve. Na osnovi izračunane konverzije, ki predstavlja integracijo področja pod eksotermnim signalom, smo ugotovili, da pena pri 40 °C do 50 % utrdi v 438 s, pri 35 °C v 642 s in pri 30 °C v 815 s. Hitrost in stopnja konverzije (utrjenosti) pene je torej zelo povezana s temperaturo. Pri višjih temperaturah je reakcija burnejša (bolj eksotermna) in nastopi prej kot pri nižjih temperaturah. Posledično je višja tudi stopnja utrjenosti v določeni časovni enoti.

#### 4. ZAKLJUČEK

V raziskavi smo proučevali vpliv deleža tanina in katalizatorja v sestavi pene na utrjevanje in lastnosti končnega proizvoda. Povečevanje deleža tanina in zmanjševanje deleža katalizatorja v sestavi pene je vplivalo na zamik pričetka reakcije. Izkazalo se je, da delež katalizatorja ni imel vpliva na gostoto končnega proizvoda, medtem ko je povečanje deleža tanina iz 20 % na 30 % povzročilo znižanje gostote za okrog 25 %. Na potek utrjevanja in končne lastnosti pen je vplival tudi dodatek glicerola. Večji delež glicerola v sestavi pene je podaljšal čas želiranja, vplival pa tudi na znižanje elastičnega strižnega modula. Utrjenost pen je odvisna tudi od temperature. Z DSC meritvami smo ugotovili, da je reakcija pri višji temperaturi veliko bolj eksotermna, kakor pri nižji, s tem pa posledično tudi utrjenost pene v enaki časovni enoti.

#### ZAHVALA

Prispevek je nastal v okviru WoodWisdom-Net 2 projekta »Bark valorisation into insulating foams and bioenergy« (BIOFOAMBARK), ki ga sofinancira Ministrstvo za izobraževanje, znanost, kulturo in šport.



**Slika 5: DSC termogrami – vpliv višine temperature na oddano toploto med reakcijo in stopnja konverzije pri izotermnih pogojih**

**Figure 5: DSC thermograms – influence of temperature on energy dissipated during reaction and the degree of conversion at isothermal conditions**

## VIRI

1. Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G., Pizzi A., Torrero J. (2011) Flammability assesment of tannin-based cellular materials. Polymer Degradation and Stability, 96: 477-482
2. Celzard A., Zhao W., Pizzi A., Fierro V. (2010) Mechanical properties of tannin-based foams undergoing compression. Materials Science and Engineering A Structural Material Properties Microstructure and Processing, 527: 4438-4446
3. Li X., Pizzi A., Cangemi M., Fierro V., Celzard A. (2012) Flexible natural-based biosourced foams. Industrial Crops and Products, 37: 389-393
4. Meikleham N. E., Pizzi A. (1994) Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. Journal of Applied Polymer Science, 53: 1547-1556
5. Tondi G., Oo C. W., Pizzi A., Trosa A., Thevenon M. F. (2009a) Metal adsorption of tannin based rigid foams. Industrial Crops and Product's 29: 336-340
6. Tondi G., Zhao W., Pizzi A., Du G., Fierro V., Celzard A. (2009b) Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. Bioresource Technology, 100: 5162-5169
7. Tondi G., Pizzi A. (2009) Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. Industrial crops and products, 29: 356-363
8. Tondi G., Pizzi A., Pasch H., Celzard A. (2008) Structure degradation, conservation and rearrangement in the carbonisation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams – A MALDI-TOF investigation. Polymer Degradation and Stability, 93: 968-975